

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift
DE 196 48 843 A 1

Int. Cl.⁵
C 07 D 251/70
C 23 F 11/14

COPY

(21) Aktenzeichen: 196 48 843.5
(22) Anmeldetag: 26. 11. 96
(31) Offenlegungstag: 4. 6. 98

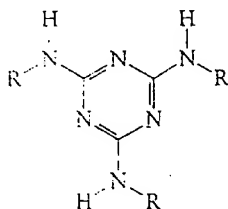
DE 196 48 843 A 1

Anmelder:
ZTS-Chemie GmbH, 63505 Langenselbold, DE
Vertreter:
Seif und Kollegen, 60322 Frankfurt

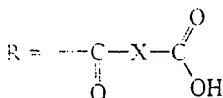
(72) Erfinder:
Graichen, Stefan, 63546 Hammersbach, DE

(56) Entgegenhaltungen:
US 44 02 907
EP 05 11 163 A1
C.A., 126:52559;
C.A., 124:98444;

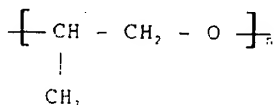
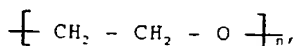
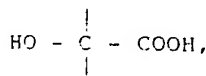
Melamin-polycarbonsäureamide und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel
Melamin-polycarbonsäureamide der Formel I



in der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Struktur II



St, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der auch ein Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylrest



ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten, sowie natrium-, kalium-, ammonium- oder ammoniumsalze

DE 196 48 843 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind Melamin-polycarbonsäureamide und ihre Verwendung zur Inhibierung der Korrosion von Eisen oder eisenhaltigen Metallen, die in Kontakt mit wäßrigen Systemen stehen.

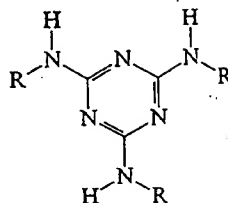
Es ist bekannt, daß erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um die Korrosion von Metallen zu vermindern. So ist in der europäischen Patentschrift 46 139 die Verwendung von Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen, vorgeschlagen worden. Aus der europäischen Patentschrift 511 163 sind fließfähige wäßrige Dispersionen bekannt, die einen festen Polycarbonsäuretriazin-Korrosionsinhibitor enthalten. Weiterhin ist aus US-A-4 402 907 und der EP-A-129 506 bekannt, daß bestimmte heterozyklische Polycarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wäßrige Systeme, die mit Metallen in Kontakt stehen, gut geeignet sind. Sie können in wäßrigen Systemen, zum Beispiel in Kühlwassersystemen, in Dampferzeugungsanlagen, in Metallbearbeitungsmitteln und wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten verwendet werden. Da die meisten Polycarbonsäuren in Wasser nur eine geringe Löslichkeit haben, verwendet man die Polycarbonsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Salze, d. h., man neutralisiert sie vor dem Gebrauch oder man setzt sie einem basischen Wassersystem zu. Lager- und Handelsform sind jedoch im allgemeinen die freien Polycarbonsäuren.

Die freien Polycarbonsäuren sind im allgemeinen feste Stoffe. Bei ihrer Herstellung werden sie meist durch Filtration aus einer wäßrigen Phase isoliert. Das filtrierte Produkt wird üblicherweise mit Wasser gewaschen und dann einer Trocknung unterzogen. Um die für die Trocknung benötigte Energie zu sparen, hat man neuerdings für die Verwendung in wäßrigen Systemen den feuchten Filterkuchen, der etwa 50% Wasser enthält, als Handelsform angeboten. Der feuchte Filterkuchen hat jedoch den Nachteil, daß er nicht fließfähig ist. Er kann nicht geschüttet oder gegossen werden, sondern wird mit der Schaufel manuell dosiert oder umgefüllt. Deshalb ist auch schon vorgeschlagen worden, Polycarbonsäuren in Form von hochprozentigen wäßrigen Dispersionen einzusetzen.

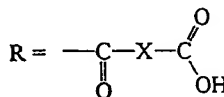
Auch auf der Basis von Melamin entwickelte Korrosionsinhibitoren sind bereits bekannt. So werden in der US-A-2 485 309 Methylolmelamin-Kondensationsprodukte beschrieben, die aber den hohen Anforderung, welche heute an ein Korrosionsschutzmittel gestellt werden, keinesfalls genügen.

Es wurde nun gefunden, daß neuartige Melamin-polycarbonsäureamide und ihre wasserlöslichen Salze ausgezeichnete Korrosionsinhibitoren in wäßrigen Systemen sind und sich zum Einsatz in Wasserkreisläufen, in wäßrigen Maschinenflüssigkeiten, Gefrierschutzflüssigkeiten, hydraulischen Flüssigkeiten oder wäßrigen Anstrichmitteln hervorragend eignen.

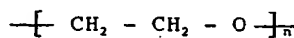
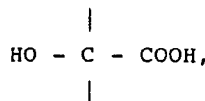
Gegenstand der Erfindung sind deshalb Melamin-polycarbonsäureamide der Formel I



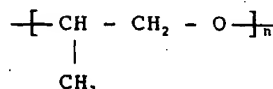
in der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Struktur II



ist, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkenylenrest mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen, der auch eine Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylengruppe enthalten kann oder eine



oder



ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten, sowie ihre Alkali-, Amin- oder Ammoniumsalze.

In den erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamiden kann sich der Rest R von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Dicarbonsäure, zum Beispiel der Butandisäure, der Pentandisäure, der Hexandisäure, der Heptandisäure, der Nonandisäure und bevorzugt der Decandisäure ableiten. Die Kohlenstoffkette dieser Dicarbonsäuren kann auch einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylrest enthalten. Auch Zitronensäure oder eine Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten enthaltende Dicarbonsäuren kann mit Melamin zu den wertvollen, erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmitteln umgesetzt werden.

Besonders bevorzugt sind Melamin-polycarbonsäureamide, bei denen alle drei Aminogruppen des Melamins acyliert sind. Es können jedoch auch Melaminderivate eingesetzt werden, bei denen nur eine oder zwei Aminogruppen acyliert sind. Die zur Reaktion mit dem Melamin verwendeten Di- oder Tricarbonsäuren werden im allgemeinen in solchen Mengenverhältnissen mit dem Melamin umgesetzt, daß wenigstens jeweils eine Carboxylgruppe der Di- oder Tricarbonsäure frei erhalten bleibt. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamide als Korrosionsschutzmittel wird jedoch nicht eingeschränkt, wenn

durch Anwendung eines Überschusses an Melamin auch ein Teil der zweiten Carbonsäure der eingesetzten Dicarbonsäuren eine Amidbindung mit einem weiteren Melaminmolekül eingeht. Es sollten jedoch mindestens 80%, vorzugsweise mehr als 90% der Di- oder Tricarbonsäurestruktureinheiten noch eine freie Carbonsäure aufweisen, damit sich die erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamide im alkalischen Medium unter Salzbildung in Wasser lösen können.

Die Herstellung der Melamin-polycarbonsäureamide erfolgt dadurch, daß die Di- oder Tricarbonsäure oder das entsprechende Dicarbonsäurehalogenid, das Dicarbonsäureanhydrid oder der Dicarbonsäureester in einem Reaktionsgefäß unter Anwendung von Hitze aufgeschmolzen und dann, ggf. auch unter Anwendung eines inerten Schutzgases, Melamin in die Schmelze eingeführt wird. Dabei wird im allgemeinen die Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäurederivat in der dreifach molaren Menge, bezogen auf das Melamin, eingesetzt. Es ist jedoch auch durchaus möglich, größere Mengen Melamin zu verwenden, so daß nicht alle Aminogruppen des Melamins acyliert werden.

Die für die Reaktion eingesetzte Dicarbonsäure oder das Dicarbonsäurederivat wird vorzugsweise eine einheitliche chemische Verbindung sein. Es können jedoch auch Gemische verschiedener Dicarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie der oben angegebenen Definition für das Strukturelement II entsprechen.

Bei der Reaktion wird im allgemeinen eine Temperatur zwischen 120 und 180°C, vorzugsweise zwischen 160 und 170°C eingehalten. Nach etwa 30 Minuten ist die Reaktion im allgemeinen beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann nach dem Erkalten aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in einer wäßrig alkalischen Lösung zum Korrosionsschutzmittel gelöst werden. Zur Lösung der erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamide können alle üblichen alkalischen Mittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Salzbildung mit Triethanolamin.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das wäßrige System, verwendet. Bei dem wäßrigen System kann es sich um Wasserkreisläufe, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, Kreisläufe von wäßrigen Maschinenflüssigkeiten wie beispielsweise Kühlflüssigkeiten beim Bohren, Malen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen oder Ziehen von Metallen handeln. Auch Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasserbasis sowie wäßrige Anstrichfarben, zum Beispiel Dispersionsfarben oder wäßrige Pulverlacke können mit den erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamiden antikorrosiv ausgerüstet werden.

Die Verbindungen der Formel I können in den wäßrigen Systemen als alleiniger Zusatz oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Beispiele für solche Co-Additive in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren oder Phosphinocarbonsäuren, N-Acylsarkosine, Imidazoline, Triethanolamin, Fettamine oder Polycarbonsäuren. Diese können Kupfer-Passivatoren sein, wie wasserlösliche Benzotriazole, Methylbenzotriazole oder 2-Mercapto-benzthiazole. Weiterhin können Dispersionsmittel und Trägerstoffe, wie Polymethacrylsäure und ihre Salze, hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren oder Alkaliphosphate zugegeben werden.

Weitere Co-Additive können Fällungsmittel sein, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat, Sauerstoffabfänger wie

Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexmierungsmittel wie Nitritotriessigsäure oder Ethylendiamin-tetraessigsäure und deren Salze, oder schaumverhütende Mittel wie Distearylsaccharinsäureamid, Distearyladipinsäureamid oder Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide, sowie Fettalkohole und deren Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

Wäßrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden, können ein wasserverdünnbares Schneid- oder Schleiföl sein, wie

a) wäßrige Konzentrate eines erfindungsgemäßen Melaminpolycarbonsäureamids mit oder ohne einen Antiverschleißzusatz, die dann in einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 als Schleifflüssigkeit verwendet werden können,

b) Polyglykole, die ein Melamin-polycarbonsäureamid, Biocide, Korrosionsinhibitoren und Antiverschleißmittel enthalten und die als Schneidflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:20 bis 1:40 und als Schleifflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:60 bis 1:80 verwendet werden können,

c) halbsynthetische Schneidöle auf ähnlicher Basis wie b), jedoch zusätzlich 10-25% eines Öls enthaltend sowie genügend Emulgator, um die Flüssigkeit beim Verdünnen transparent zu halten,

d) emulgierbare Mineralöl-Konzentrate, die außer dem Emulgator ein Melamin-polycarbonsäureamid, Antiverschleißmittel, Biocide, Antischaummittel enthalten können und die üblicherweise im Verhältnis 1:20 bis 1:50 mit Wasser verdünnt werden zu einer opaken Emulsion,

e) Produkte ähnlich d), jedoch weniger Öl und mehr Emulgator enthaltend, die bei einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 durchscheinende Emulsionen ergeben.

Auch in Gefrierschutzmittel oder Hydraulikflüssigkeiten können die Verbindungen der Formel I entweder allein oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Zusätzlich können darin auch andere Korrosionsinhibitoren enthalten sein, wie

a) organische Säuren, deren Salze und Ester, zum Beispiel Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Dinatriumsebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz der p-Toluolsulfonamido-capronsäure, Natrium-N-laurylsarcosinat oder Nonylphenoxysäure;

b) stickstoffhaltige Substanzen, wie Fettsäurealkanolamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole oder anorganische Nitrite oder Nitrate;

c) phosphorhaltige Substanzen, beispielsweise Aminophosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Phosphate, wie NaH₂P₂O₄;

d) schwefelhaltige Substanzen, beispielsweise Salze von Petroleumsulfonaten, oder heterocyclische Verbindungen wie Natrium-mercaptobenzthiazol.

Die erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamide können in einer wäßrig-alkalischen Lösung mit einem pH-Wert über 8,0 oder auch als fließfähige wäßrige Dispersionen eingesetzt werden. Als Dispergiernmittel eignen sich alle oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere anionische und nichtionische Tenside. Derartige Dispersionen können durch Verdickungsmittel stabilisiert werden, wobei man als Stabilisatoren vor allem modifizierte Polysaccharide vom Xanthan-, Alginat-, Guar- oder Cellulose-Typ verwendet.

Dazu gehören auch Celluloseäther, wie Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose und Heteropolysaccharide. Außer dem Dispergiemittel und dem Verdickungsmittel können die erfindungsgemäßen Dispersionen noch weitere Hilfs- 5 mittel enthalten, beispielsweise hydrotrope Mittel wie Harnstoff oder Natriumxyloisulfonat; Gefrierschutzmittel wie Ethylen- oder Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin oder Sorbit; Biozide wie Chloracetamid, Formalin oder 1-2-Benzisothiazolin-3-on oder Komplexbildner. Zur Herstellung der Dispersionen geht man zweckmäßig vom festen Melamin-polycarbonsäureamid aus, setzt diesem das Dispergiemittel und das Verdickungsmittel sowie ggf. die gewünschte Menge Wasser und weitere Zusätze zu, und rührt das Gemisch solange, bis eine fließfähige homogene Disper- 10 sion entstanden ist. Die so hergestellten Dispersionen sind bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen bis zu 40°C mehrere Monate stabil. Sie behalten ihre Fließfähigkeit und entmischen sich nicht. Das ist für die Lagerung und den Transport der Dispersionen eine wichtige Eigenschaft. Für die Verwendung der Dispersionen ist es von Vorteil, daß sie wie Flüssigkeiten gehandhabt werden können und sich sehr schnell in alkalisch-wäßrigen Systemen lösen. 20

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher veranschaulicht:

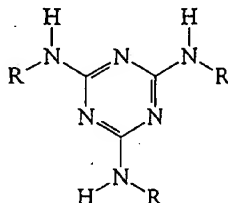
Beispiel

In einem mit Rührer versehenen Reaktionsbehälter werden drei Mol Decandisäure vorgelegt und aufgeschmolzen. Bei einer Temperatur von etwa 170°C wird ein Mol Melamin in die Schmelze eingerührt und 30 Minuten weiter erhitzt. Dann wird abgekühlt und der sich abscheidende Feststoff mit einer 85%-igen Lösung von Triethanolamin und Wasser in einer solchen Menge behandelt, daß eine Lösung entsteht, die 8% des erfindungsgemäßen Melamin-polycarbonsäureamids, 60% Triethanolamin (85%-ig) und 32% Wasser enthält. 35

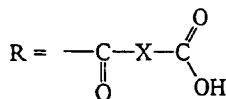
Eine derartige Lösung kann in einer Menge von 3% einer Schleifflüssigkeit, einer Kühlerflüssigkeit oder einem Frostschutzmittel als Korrosionsinhibitor zugesetzt werden. 40

Patentansprüche

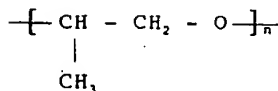
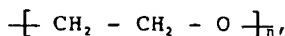
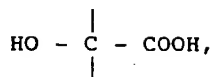
1. Melamin-polycarbonsäureamid der Formel I



in der mindestens einer der Reste R ein Substituent der Struktur II



ist, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- 65 len- oder Alkenylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, der auch einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylrest enthalten kann, oder eine



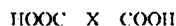
ist, wobei n Werte zwischen 1 und 5 annehmen kann und die anderen Reste R Wasserstoff bedeuten sowie ihre Alkali-, Ammonium- oder Ammoniumsalze.

2. Melamin-polycarbonsäureamid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß alle Reste R Substituenten der Struktur II bedeuten.

3. Melamin-polycarbonsäureamid nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R sich von der Decandisäure oder von der Zitronensäure ableitet.

4. Melamin-polycarbonsäureamid nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung verschiedener Reste der Struktur II mit dem Melamin verbunden sind.

5. Verfahren zur Herstellung von Melamin-polycarbonsäureamiden der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schmelze einer Dicarbonsäure der Formel III



oder seines Säurehalogenids, Säureanhydrids oder Esters, in der X eine der obengenannten Bedeutungen hat, mit Melamin umsetzt.

6. Korrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel I in wäßriger Lösung enthält.